

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-273048

(43)Date of publication of application : 20.10.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C30B 25/18  
C30B 29/38

(21)Application number : 06-063238

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : ITO HIROTAKE  
TADATOMO KAZUYUKI  
WATABE SHINICHI  
HIRAMATSU KAZUMASA

## (54) MANUFACTURE METHOD OF COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL AND SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE USING SUCH METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for the manufacture of a III-V nitrogen compound semiconductor single crystal having such a thickness that it is capable of being divided in the direction of thickness for use, and a method for the manufacture of single crystal substrates using such a compound semiconductor single crystal.

CONSTITUTION: A buffer layer is formed on a substrate, and a single crystal of compound semiconductor of a III-group typical element and nitrogen, is grown on the buffer layer by vapor phase epitaxial growth. This method for the manufacture of compound semiconductor single crystals uses a chloride of a III-group typical element and NH<sub>3</sub> for material gas, 1000-1200° C for crystal growth temperature and five hours or longer for crystal growth time. This obtains a single crystal of a compound semiconductor of III-group typical element and nitrogen, having a thickness of 500,μm or above in the direction of crystal growth. The obtained single crystal of the compound semiconductor of the III-group typical element and nitrogen, is divided in the direction opposed to that of crystal growth to obtain single crystal substrates.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-273048

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
C 3 0 B 25/18				
29/38	D	8216-4G		
	Z	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-63238	(71)出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22)出願日	平成6年(1994)3月31日	(72)発明者	伊藤 弘孝 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	只友 一行 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	渡部 信一 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法、該化合物半導体の単結晶および単結晶基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 III-V族の窒素系化合物単結晶であって、厚み方向に分割して使用しえるほど肉厚のものを製造しえる化合物半導体単結晶の製造方法、500μm以上の厚みを有する化合物半導体の単結晶および該単結晶を使用する単結晶基板の製造方法を提供すること。

【構成】 基板上にバッファ層を形成し該バッファ層上に気相エピタキシャル成長法によって III族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶を成長させる該化合物半導体単結晶の製造方法であって、原料ガスを該 III族典型元素の塩化物とNH<sub>3</sub>とし、結晶成長温度を1000℃～1200℃とし、結晶成長時間を5時間以上とすることによる化合物半導体単結晶の製造方法。上記方法にて得ることのできる結晶成長方向に500μm以上の厚みを有する III族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶。該 III族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶を結晶成長方向に対向して分割することによる単結晶基板の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にバッファ層を形成し該バッファ層上に気相エピタキシャル成長法によって III族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶を成長させる該化合物半導体単結晶の製造方法であって、原料ガスを該 III族典型元素の塩化物と $\text{NH}_3$  とし、結晶成長温度を $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ とし、結晶成長時間を5時間以上とすることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項2】 III族典型元素と窒素との化合物半導体が $\text{GaN}$ であり、該III族典型元素の塩化物が $\text{GaCl}$  10である請求項1記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項3】 基板が、サファイア結晶基板である請求項1記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項4】 気相エピタキシャル成長法が、HVPE法、MOVPE法、又はMBE法である請求項1記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項5】 結晶成長方向に $500\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する III族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶。

【請求項6】 結晶成長方向に $1\text{mm}$ 以上の厚みを有する $\text{GaN}$ 単結晶。 20

【請求項7】 請求項5記載の単結晶を、結晶成長方向に対向して分割することを特徴とする単結晶基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光素子の材料等に有用な化合物半導体単結晶の製造方法およびその製造方法によって得られる該化合物半導体単結晶、さらには該化合物半導体単結晶からの単結晶基板の製造方法に関し、 30詳しくは、該化合物半導体単結晶が III族典型元素と窒素との化合物半導体であるものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】III族の典型元素と窒素とからなる化合物半導体は、例えば $\text{AlN}$ や $\text{GaN}$ 等の2元のものから、これらの任意の混晶である $\text{InAlBN}$ 、 $\text{InGaBN}$ 、 $\text{InGaAlN}$ 、 $\text{InGaAlBN}$ 等の多元のものまで、発光素子等に有用な半導体材料として知られている。(以下、これらの化合物半導体、即ち、III族典型元素と窒素との2元の化合物半導体および、これらの 40うちから1以上のものが選択されてなる多元混晶の化合物半導体単結晶を「III-V族の窒素系化合物単結晶」という。)

例えば、上記III-V族の窒素系化合物単結晶の代表的なものである $\text{GaN}$ 単結晶は、直接遷移型バンド構造を有するため、高効率の発光が可能であり、かつ、室温でのバンドギャップが約 $3.4\text{eV}$ と大きいため青色～紫外発光を生じ、半導体デバイスの要求に好適な材料である。しかし、この $\text{GaN}$ 系単結晶は、結晶成長温度が高く、また、結晶成長温度付近での窒素の平衡解離圧が高 50

いため、融液からバルク単結晶を成長させることは極めて困難である。

【0003】これに対して、近年、 $\text{GaN}$ の単結晶を成長させる方法として、サファイア基板上に $\text{ZnO}$ をバッファ層として成膜し、その上に $\text{GaN}$ 単結晶を成長させる方法が提案され、この方法の採用によって $\text{GaN}$ 単結晶薄膜の品質は向上した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記方法によっても、 $\text{GaN}$ と $\text{ZnO}$ との格子不整合は未だ存在する。このため得られる $\text{GaN}$ 単結晶は構造上の欠陥を有し、また、成長方向の厚みが十分でないため機械的強度が弱く、しかも、基板側との熱膨張係数の差が大きいため、単結晶成長後の冷却時において $\text{GaN}$ 単結晶側にクラックが発生する等、破損し易いという問題があった。そのため、従来の成長において、数 $\text{cm}$ 角のサファイア基板上におよそ $300\mu\text{m}$ 厚さのウェハー状の $\text{GaN}$ 単結晶を成長させても、室温まで冷却する間にクラックが生じ、大きくても $5\times 5\text{mm}$ 角程度の小面積の $\text{GaN}$ 単結晶しか得られなかった。それ故に、上記問題は $\text{GaN}$ 単結晶を大面積化するにしがたい顕著なものとなり、非常に深刻な問題である。

【0005】本発明の目的は、 $\text{GaN}$ 単結晶だけでなく、III-V族の窒素系化合物単結晶に対しても、成長後の破損を回避でき、得られる単結晶が単独の基板として用い得ることはもとより、厚み方向に分割し複数枚の単独の基板が得られるほど厚いものであるような該単結晶の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、結晶成長方向に $500\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する III-V族の窒素系化合物単結晶、特に、結晶成長方向に $500\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する $\text{GaN}$ 単結晶を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】ところで、従来の技術水準下においては、III-V族の窒素系化合物単結晶、特に $\text{GaN}$ 単結晶を、結晶成長方向へ大型に成長させる格別の必要性がなく、さらに上記の通り結晶成長時の破損等の種々の問題を有することが相まって、III-V族の窒素系化合物単結晶の結晶成長方向への大型化を試みようと格別の動機はなかったのが実情である。従って、III-V族の窒素系化合物単結晶であって、結晶成長方向の厚みが $500\mu\text{m}$ を越える良質のものは従来存在せず、また、従来の厚みでは冷却時の熱膨張係数差に起因する応力により $\text{GaN}$ 単結晶は破損し、非常に小面積なものしか得ることができなかった。かかる状況下において、本発明者らは、初めて当該肉厚のIII-V族の良質な窒素系化合物単結晶を創製し、且つその製造方法を確立し、さらにかかる肉厚のIII-V族の窒素系化合物単結晶を分割することによって、結晶基板を歩留りよく製造でき、尚且つ、これまで製造できなかった程度の 50

大面積の結晶基板が製造できることを見出した。即ち、本発明者らは種々の結晶成長方法の中から、気相エピタキシャル成長法を特定し、原料ガスを該 III 族典型元素の塩化物と  $\text{NH}_3$  との組み合わせとし、結晶成長温度および結晶成長時間を特定することによって、該 III-V 族の窒素系化合物単結晶を大型に成長させることに成功した。

【0007】本発明は以下の特徴を有するものである。

(1) 基板上にバッファ層を形成し該バッファ層上に気相エピタキシャル成長法によって III 族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶を成長させる該化合物半導体単結晶の製造方法であって、原料ガスを該 III 族典型元素の塩化物と  $\text{NH}_3$  とし、結晶成長温度を  $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  とし、結晶成長時間を 5 時間以上とすることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

(2) III 族典型元素と窒素との化合物半導体が  $\text{GaN}$  であり、該 III 族典型元素の塩化物が  $\text{GaCl}$  である

(1) 記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(3) 基板が、サファイア結晶基板である (1) 記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(4) 気相エピタキシャル成長法が、HVPE 法、MOVPE 法、又は MBE 法である (1) 記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

また、本発明の製造方法によって得られる化合物半導体単結晶は以下の特徴を有するものである。

(5) 結晶成長方向に  $500\mu\text{m}$  以上の厚みを有する III 族典型元素と窒素との化合物半導体の単結晶。

(6) 結晶成長方向に  $500\mu\text{m}$  以上の厚みを有する  $\text{GaN}$  単結晶。

(7) 上記 (5) 記載の単結晶を、結晶成長方向に対向して分割することによる単結晶基板の製造方法。

【0008】以下、図面に基づき本発明をより詳細に説明する。図 1 は、本発明の III-V 族の窒素系化合物単結晶の製造方法を示す模式図である。本発明の III-V 族の窒素系化合物単結晶の製造方法は、同図 (a) 基板 1 上に、III-V 族の窒素系化合物単結晶との格子整合性の良好な物質からなるバッファ層 2 を成長させた後、同図 (b) 該バッファ層 2 上に、気相エピタキシャル成長法によって目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶 3 を成長させる工程を有する製造方法であって、そのエピタキシャル成長時の原料ガスを III 族典型元素の塩化物と  $\text{NH}_3$  とし、さらに結晶成長温度と結晶成長時間の最適値を特定することによって、従来では得られなかった程十分に厚い III-V 族の窒素系化合物単結晶 3 を得ることを可能とするものである。またさらに、同図 (c) に示すように、必要に応じて得られた該単結晶 3 を基板側から分離し単独の単結晶基板としてもよい。

【0009】上記基板 1 の材料としては、製造目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶 3 に対する格子整合性が良好で、しかも、本発明において特定される成長温度に

対する耐熱性が良好なものであればよい。III-V 族の窒素系化合物単結晶に対する格子整合性の良好な物質としては、結晶格子における a 軸の格子定数が、III-V 族の窒素系化合物単結晶のそれに対して、通常  $\pm 20\%$  以内、就中  $\pm 5\%$  以内であるウルツァイト型の結晶構造も持つものが好ましい。この様な材料としては、サファイア結晶基板、 $\text{ZnO}$  基板、 $\text{SiC}$  基板等が例示され、さらにはこれらの基板上に、従来の結晶成長法によって製造目的の III-V 族の窒素系化合物と同じものを直接またはバッファ層を介して薄膜成長させてなる基板等が例示される。これらの基板のなかでも、サファイア結晶基板、 $\text{ZnO}$  基板は、 $\text{GaN}$  の結晶構造を持ち、格子定数も近いので、本発明の製造方法にとって特に好ましい。

【0010】基板の表面形状は、そのまま、製造目的である III-V 族の窒素系化合物単結晶の表面形状となる場合が多いが、本発明によって大面積の基板を用いても、破損なく十分に厚い III-V 族の窒素系化合物単結晶が成長可能であるため、基板の表面形状も、 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$  の方形、またはそれ以上のものを用いることが可能である。

【0011】上記バッファ層に用いられる材料は、製造目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶 3 に対する格子整合性が良好なものであればよく、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{HgO}$ 、またはこれらの化合物等が挙げられ、これらの中から、目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶の格子定数に最も整合するものを選択し、または組成比を決定して用いればよい。上記材料のなかでも、 $\text{ZnO}$  は、酸によるエッチング除去性が良好であり、製造目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶を単独に分離する点からも、バッファ層に用いる物質として好適である。バッファ層 2 の厚みは限定されるものではないが、通常、 $0.01\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.02 \sim 2\mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $0.02 \sim 1.5\mu\text{m}$  程度とすることによって、バッファ層上に成長する目的の単結晶の結晶性は良質なものとなる。

【0012】バッファ層 2 の形成方法は、MOVPE 法 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : 有機金属気相エピタキシャル成長法)、HVPE 法 (Hydride VPE : ハイドライド気相エピタキシャル成長法)、LPE 法 (液相エピタキシャル成長法)、MBE 法 (Molecular Beam Epitaxy : 分子線エピタキシャル成長法)、GS-MBE 法 (ガスソース MBE 法)、CBE 法 (ケミカルビームエピタキシャル成長法) 等のエピタキシャル成長法その他、スパッタ法、CVD 法等の成膜法が有効な方法として挙げられる。特に、MOVPE 法は非平衡状態で、且つある程度の厚みを有する膜を形成可能であるため、バッファ層 2 の形成には好適である。また、バッファ層 2 の形成と目的の III-V 族の窒素系化合物単結晶 3 の形成とを、同じエピタキシャル成長方法を用いて行

なえば、材料の供給を変えるだけでバッファ層2からⅢ-V族の窒素系化合物単結晶へと、その場での連続的な成長が可能となる。

【0013】製造目的であるⅢ-V族の窒素系化合物単結晶3は、前記したように、Ⅲ族の典型元素と窒素とからなる2元の化合物半導体(BN、AlN、GaN、InN等)、およびこれら2元の化合物半導体のうちの1以上のものからなる多元混晶の化合物半導体(AlBN、GaBN、GaAlN、InBN、InAlN、InGaBN、GaAlBN、InAlBN、InGaBN、InGaAlN、InGaAlBN等)である。これらⅢ-V族の窒素系化合物単結晶の中でも、本発明において最も有用なものはGaN単結晶である。

【0014】本発明は、目的とするⅢ-V族の窒素系化合物単結晶3を気相エピタキシャル成長法によって成長させる際の成長条件に重要な特徴を有する。Ⅲ-V族の窒素系化合物単結晶3を成長させる気相エピタキシャル成長法としては、HVPE法、MBE法、MOVPE法、LPE法、GS-MBE法、CBE法が例示されるが、好ましくはHVPE法、MBE法、MOVPE法であり、なかでも結晶性の良好なⅢ-V族の窒素系化合物単結晶3を高速で成長できる点から特にHVPE法が好ましい方法である。

【0015】原料ガスとしては、Ⅲ-V族の窒素系化合物の組成に対応するⅢ族典型元素の塩化物(BCl、GaCl、InCl等)とNH<sub>3</sub>を組み合わせたものを使用する。例えば、GaN単結晶の成長にはGaClとNH<sub>3</sub>との組み合わせを、InN系単結晶の成長にはInClとNH<sub>3</sub>との組み合わせよりなるガスを用いる。

【0016】結晶成長温度を、1000℃～1200℃、好ましくは1050℃～1150℃とすることによって、目的の単結晶を充分厚く成長させることが可能となる。1000℃未満では、単結晶化されずに多結晶化される問題が生じ、1200℃よりも高いと、単結晶化されにくい傾向がある。

【0017】結晶成長時間は、5時間以上であれば、結晶成長方向の厚みを、従来では全く得られなかった500μm以上とすることができ、さらに成長を継続することで、所謂バルク結晶として5cmあるいはそれ以上の所望の厚みを得ることができる。5時間未満では、バルク結晶としての十分な厚さがなく、単結晶成長後の冷却時において、GaN単結晶側にクラックが発生することがある。

【0018】上記のように、本発明の製造方法によって、Ⅲ-V族の窒素系化合物単結晶のバルク単結晶が得られる。これを基板およびバッファ層から分離することによって、該単結晶の単独基板を得ることが可能となる。さらには、該分離させた単結晶の厚みによっては、これをさらに厚み方向に分割し該単結晶の単独基板とす

ることができる。図1(c)に示すように、バッファ層2をエッチング等によって除去するか、この部分で機械的に切断し、上記Ⅲ-V族の窒素系化合物単結晶3を分離し、さらには、該分離させた単結晶3の厚みが、例えば10mmに達するほどの充分なものであれば、これをさらに厚み方向に分割し該単結晶の単独基板とすることができる。当該分割は自体既知の方法によって行えばよい。

【0019】

【作用】上記化合物半導体単結晶の製造方法によれば、Ⅲ-V族の窒素系化合物の単結晶成長後の冷却時に、クラックの発生や破損を回避できるようになる。また、本発明のⅢ-V族の窒素系化合物のバルク単結晶は1mm以上の厚みを有し、その厚みが、例えば10mmに達するほどの充分なものであれば、これをさらに厚み方向に分割し、該単結晶の単独基板を容易に量産することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を示し本発明を具体的に説明する。

実施例1

本実施例では、GaNのバルク単結晶およびこれをさらに分割して得られるGaN単結晶単独の基板の製造例を示す。5cm×5cm、厚さ300μmのサファイア基板上に、スパッタ法によってZnOよりなる100nmのバッファ層を形成し、このバッファ層上に対して、HVPE法によってGaN単結晶を成長させた。供給する原料ガスをGaClとNH<sub>3</sub>とし、成長温度を1100±50℃に維持した状態でエピタキシャル成長させ、成長時間を300時間としたところ成長方向に30mmのGaN単結晶が成長した。ついでバッファ層のZnOをエッチング除去し、基板側から上記GaN単結晶を分離して、5cm×5cm、厚さ30mmという従来では得ることのできない巨大なGaN単結晶単独の結晶塊を得た。上記で得られたGaN単結晶をダイヤモンド・スクライパーを用いて厚み方向に切断分割し、5cm×5cm、厚さ300μmのGaN単結晶単独の基板が多数枚得られた。

【0021】実施例2

実施例1において、成長時間を、それぞれ10時間(実施例2)、50時間(実施例3)、100時間(実施例4)としたところ、各々成長方向に1mm(実施例2)、5mm(実施例3)、10mm(実施例4)のGaN単結晶が成長した。ついでバッファ層のZnOをエッチング除去し、基板側から上記GaN単結晶を分離して、巨大なGaN単結晶単独の結晶塊を得た。

【0022】実施例5

実施例1において、バッファ層を形成する材料をZnOとし、原料ガスをInClとNH<sub>3</sub>とした以外は全て同様にしてInNバルク単結晶を作製した。かくして成長

方向に1mmのInN単結晶が成長した。ついでパッファ層のZnOをエッチング除去し、基板側から上記InN単結晶を分離して、3cm×3cm、厚さ1mmのInN単結晶単独の結晶塊を得た。

# 【0023】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のIII-V族の窒素系化合物単結晶の製造方法によって、該単結晶のクラックの発生および破損が回避でき、結晶成長方向に500μm以上の厚みを有するIII-V族の窒素系化合物単結晶が得られる。この単結晶を基板から分離する

らに該III-V族の窒素系化合物のバルク単結晶は、50mm×50mm程の大面积でありながら、その結晶成長方向の厚みを50mmにも達するほど大型のものとなり得るため、これを結晶成長方向に所望の厚みをもって分割し、単結晶単独の基板を得ることが可能となる。

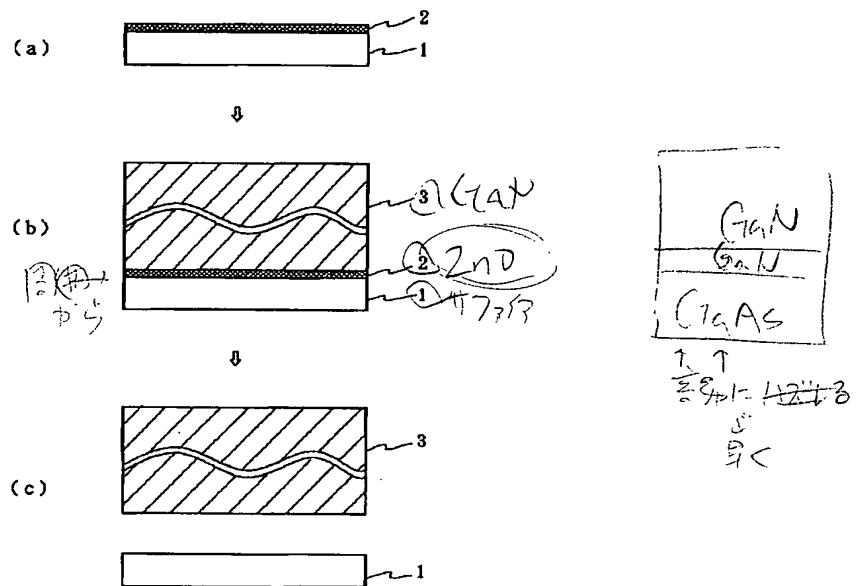
# 【図面の簡単な説明】

【図1】III族の窒素系化合物単結晶の製造方法の一例を示す模式断面図である。

# 【符号の説明】

- |    |   |                 |
|----|---|-----------------|
| 10 | 1 | 基板              |
|    | 2 | パッファ層           |
|    | 3 | III族の窒素系化合物の単結晶 |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平松 和政

三重県四日市市芝田1丁目4番22号